

Mn_{TM} (TM=RuおよびIr)合金の 相の安定性と格子ひずみ

著者	笹尾 和宏
号	3026
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/10097/8298

	ささ お かず ひろ
氏 名	笹 尾 和 宏
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	MnTM (TM=Ru および Ir) 合金の γ 相の安定性と格子ひずみ
指 導 教 官	東北大学教授 深道 和明
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 深道 和明 東北大学教授 八田 有尹 東北大学教授 高梨 弘毅

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

最近の大容量ハードディスクの磁気ヘッド部や次世代メモリとして期待されている MRAM には、GMR 効果や TMR 効果などの巨大磁気抵抗効果が用いられている。これらは、強磁性体との界面で交換結合が得られるという反強磁性体の性質を有効に利用したものであり、反強磁性体のはじめにて実用材料として広く用いられるようになった。このような状況において、従来は不十分なデータをもとに経験的に良い特性が得られる合金・組成が利用されてきた。したがって、特性の向上のためには、詳細な基礎研究が必要である。

本研究で対象とした γ -MnRu 不規則合金は、 γ -Mn 不規則相合金中最も高いネール温度を示す物質であるほか、Ru は貴金属中最も資源が豊富に存在するため、実用材料への利用が期待される。しかしながら、MnRu 系において γ 相が得られる組成および温度範囲が狭いため、他元素で置換し γ 相を安定化する必要がある。本研究では、高いネール温度を維持したまま γ -MnRu 相を安定化するために選択すべき添加元素について、 γ -MnRu 合金中における Mn サイトの 3d 電子数に及ぼす影響に着目して系統的に整理し、主要な合金を作製することで、その効果について検証する。さらに γ 相は組成により複数の格子ひずみを生じるが、これはスピン構造と関連しており実用材料として用いる場合に特性に影響を及ぼすことが予想されるため、あわせて議論する。また、実用材料に良く利用されている Mn 系反強磁性合金として基本的な γ -MnIr 不規則相合金は、多くの γ -Mn 合金において fct($c < a$), fco, fct($c > a$), fcc の相が報告されているにもかかわらず、fct($c > a$) および fcc 相のみが報告されており、バルクの測定より、実用上用いられている fcc 相では γ -Mn 合金が 3Q のスピン構造をとると考えられているが、多層膜中において強磁性/反強磁性層間に働く交換結合を説明するモデルには、スピン構造として 1Q 構造を仮定したものが多い。さらに、良好な特性を示す組成の報告にばらつきがあるなどの問題点がある。そこで、 γ -MnIr 合金の相図の検証を行い、格子ひずみと磁気構造との関連性についても議論する。

第2章 実験方法

試料はアルゴン雰囲気下でアーク溶解し、アルゴン雰囲気下で均質化熱処理を行い、氷水中にクエンチして作製した。相の同定には粉末 X 線回折測定(Cu-K α)、格子定数の算出にはリートベルト法を用いた。また、

組成の同定は EDX 及びアルキメデス法を用いて行った。磁化率の温度依存性の測定は VSM で行い、電気抵抗率測定には直流四端子法を用いた。

第3章 MnRu系における γ 相の安定化指針

γ -MnRu 合金は γ 相の存在領域が狭いため、他元素添加による γ 相の安定化が必要であるが、安定化によってもネール温度は高い値を維持する必要がある。従来、 γ -Mn 合金のネール温度は Mn-Mn 原子間距離により整理されていたが、これらは高いネール温度を有する γ -MnRu, γ -MnRh, γ -MnIr 合金において成立しない。一方、我々のこれまでの研究から、ネール温度は Mn サイトの 3d 電子数によって良く整理できると予想される。図 1 に γ -Mn においてフェルミエネルギー E_F を仮想的に変化させた場合の交換エネルギー J_0 の変化を示す¹⁾。ここで、 J_0 はハイゼンベルグモデルに対する分子場近似からネール温度 T_N に

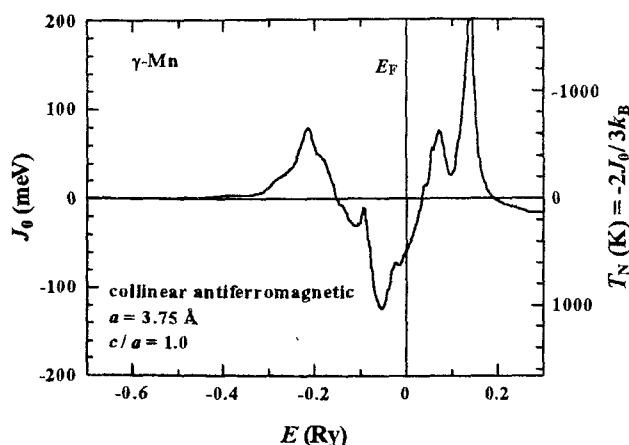


図1. γ -Mn においてフェルミエネルギー E_F を仮想的に変化させた場合の交換エネルギー J_0 の変化¹⁾

対応させることができる。このことから、リジットバンドモデルを仮定すれば、高いネール温度を有する γ -MnRu 合金は図1の曲線において極小値付近に E_F が存在するといえる。したがって、Mn サイトの電子数を出来るだけ変化させないことが、高いネール温度を維持することになる。そこで、添加元素を、置換型・遷移金属元素、置換型・非遷移金属元素、侵入型元素の3種類に分類し、それぞれから Mn-X 二元系合金においてより広い組成範囲で γ 相が安定に存在する元素を選択し検討を行えばよい。

第4章 Rh置換によるMnRu合金の γ 相安定化

Mn-遷移金属二元系合金には γ 相が広い組成範囲で存在する系が多い。一方、遷移金属元素はdバンドを形成するため、 γ -Mn 合金を置換すると Mn サイトの 3d 電子数が変化する。したがって、ネール温度を高い値で維持するためには電子数を大きく変化させない、すなわち原子番号の近い元素を利用すればよいと予想される。そこで、 γ 相が広く存在し、原子番号が Ru より1だけ大きい遷移金属元素である Rh による置換を行った。この結果、5 at.%の Rh 置換では結晶構造が fct(c>a)にひずみ、 γ 相の存在範囲が 10 at.%Mn 程度高濃度側まで広がったが、熱処理により β 相が出現した。一方、70 at.%Mn の組成において Rh 置換を行った場合には熱処理によっても安定な fcc- γ 相となり、ネール温度は高い値を維持した。また、Rh 置換に伴い格子定数は単調増加した。 γ -Mn₈₀Ru_{20-x}Rh_x 薄膜では x = 10 近傍でもっとも良好な特性が得られているが、これは Ru rich 側では十分に γ 相が安定化されず、一方、Rh rich 側ではネール温度がやや低下してしまうためと説明される。一方、 γ -MnRu 合金の一部を Cu で置換した γ -Mn₈₁Ru₁₄Cu₅の報告によれば、その Mn-Mn 原子間距離は外挿によって求めた γ -Mn₈₁Ru₁₉の距離とほぼ等しいが、ネール温度は γ -MnRu 合金のネール温度と比較し約 120 K 低下している。この結果は、原子番号で隣りあう Rh の置換では Mn サイトの 3d 電子数の変化は小さいためネール温度はほとんど変化しないが、Cu 置換の場合は電子数の変化が大きくネール温度を低下させていると説明できる。

¹ A. Sakuma, private communication (1998).

すなわち、 γ -Mn 合金のネール温度は Mn-Mn 原子間距離より Mn サイトの 3d 電子数に大きく依存して変化するという。

第5章 Ga置換によるMnRu合金の γ 相安定化

現在実用材料として用いられている γ -Mn 合金は γ -Mn-遷移金属系であるが、非遷移金属による置換を行えば、Mn サイトの 3d 電子数への影響は小さく、高いネール温度が得られると予想される。そこで、 γ -MnRu 合金に、 γ -Mn 非遷移金属二元系合金において γ 相が最も広い組成範囲で安定化するGaを置換した。その結果を図2に示す。Ga 置換によって MnRu は広い組成範囲で γ 相が安定化され、特に実用上用いられる fcc 相が広い。また、Mn 濃度の減少と共に、結晶構造が、fct($c < a$), fco, fct($c > a$), fct と変化した。ネール温度は Ru 濃度の増大ともに上昇し、Ga 濃度の変化に対してはほとんど変化が無いことから、Ga 置換は Mn サイトの 3d 電子数にほとんど影響を及ぼしていないと説明できる。また、これらのネール温度は実用に適した温度領域であることに加え、Ga は貴金属と比較し豊富に存在し安価であることから、Ga 置換が実用上有用であると結論される。

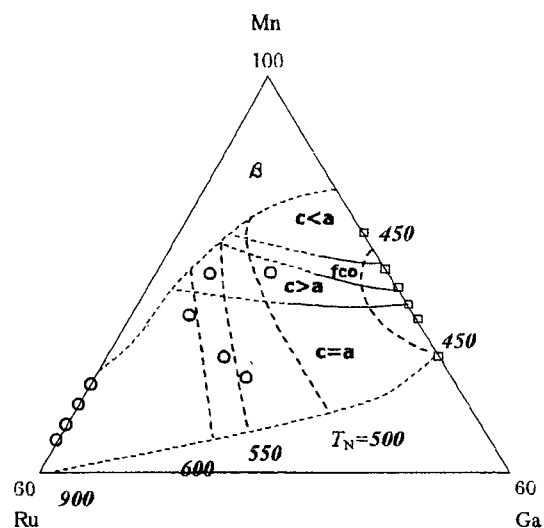


図2. γ -MnRuGa 合金のネール温度と格子ひずみ

第6章 C添加によるMnRu合金の γ 相安定化

Fe-C 系等にみられるように、置換型元素ではなく侵入型元素によっても γ 相が安定化される可能性がある。そこで、合金中に侵入し、 γ 相の存在領域が最も広いCを MnRu 合金に添加した。その結果、Mn 濃度 80 at.% においてCは 3 at.% 程度まで侵入し、fcc- γ 相を安定化する一方、2 at.% の少量の添加でも γ 相を安定化できることが判った。したがって、侵入型元素によっても fct($c > a$)相が存在することが明らかになった。

第7章 γ -MnIr不規則相合金の結晶構造と磁気構造

粉末 X 線回折測定の結果、 γ -MnIr においても 7.6 at.%Ir に fco 相が存在し、他の γ -Mn 合金と同様な相図となると予想される。また、試料組成を ICP 発光分析法およびアルキメデス法を用いて決定した結果、各相の相境界は従来の報告と比較し 2~3at.%Ir 程度高濃度側に存在することが判った。これは Ir が特に酸に難溶であるため、従来の報告では正確な組成が得られなかったものと推測される。また、良好な交換結合特性が得られる組成と決定した相境界は良い対応を示している。図3に γ -MnIr 不規則相合金にお

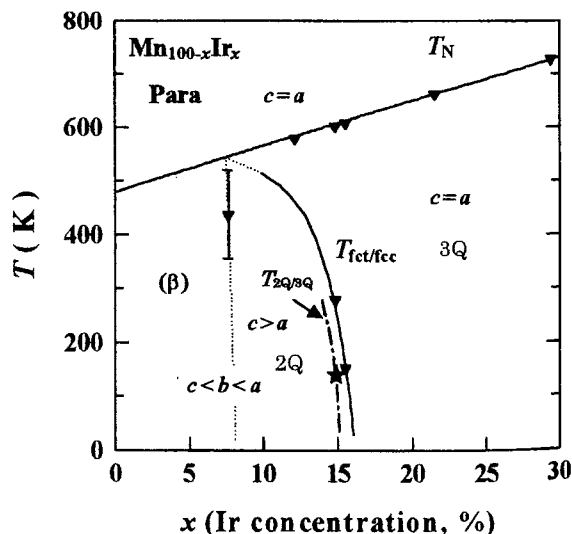


図3. γ -MnIr 不規則相合金の相図

ける相図を示す。他の γ -Mn 合金系と同様に本系においても fco 相(c<b<a)が存在するが、さらに Ir 低濃度側に存在が予想される fct(c<a) 相はより安定な β 相となり室温では得られなかった。また、X 線回折測定より求めた結晶構造相変態温度 $T_{\text{fct/fcc}}$ と磁化測定より求めた磁気構造相変態温度 $T_{2Q/3Q}$ が異なることが確認された。従来、これらの温度は一致すると考えられてきたが、第一原理計算より、必ずしもこの温度が一致しないことが確かめられた。また、fcc 相は 3Q 構造であった。

第8章 γ -Mn合金の格子ひずみ

以上の結果を元に、 γ -Mn 系合金の相図を系統的に検討した結果、 γ -Mn-遷移金属合金では、遷移金属元素の原子番号の増大とともに fct(c<a)相となる組成範囲が広がり、fco 相, fct(c>a)相の存在する組成範囲が狭くなる傾向が周期表上のいずれの周期においても認められる。一方で、非遷移金属添加であり、Mn サイトのd電子数がほとんど変化しないとみなせる γ -MnGa 合金はその傾向には従わない。すなわち、 γ -Mn 不規則相合金における格子ひずみの組成依存性は、Mn サイトの d 電子数によって説明されると結論される。

第9章 総括

本章では第3章から第9章で得られた結果を要約し、結論としている。

論文審査結果の要旨

ハードディスクの磁気ヘッドや MRAM に使われるスピバルブ膜において反強磁性合金が初めて実用材料として使われるようになり、 γ -Mn 系合金が有望な物質として着目されている。ところが、状態図を含めこれらの物質の基礎物性に関するデータが不足しているため、反強磁性合金に関する基礎研究が切望されている。著者は γ -Mn 不規則相合金中最も高いネール温度を有するが γ 相の存在範囲が狭い反強磁性 γ -MnRu 合金に着目して他元素の添加を行い γ 相の安定化し、加えて実用上広く用いられているものの基礎物性に関するデータが不足している γ -MnIr 合金について γ 相の安定化およびネール温度の変化およびに着目し、ネール温度、格子ひずみについてバンド理論の立場から考察した。本論文はこれらの成果をまとめたもので、全文9章より成る。

第1章は序論であり、本論文の背景及び目的を述べている。

第2章は実験方法であり、試料作製、構造解析、組成分析、電気抵抗率測定、磁化測定法を説明している。

第3章では γ -MnRu 合金を他元素で安定化するための指針について述べている。特に γ -Mn 合金中における Mn サイトの 3d 電子数がネール温度を決定する重要な因子であることに着目して、添加元素を置換型遷移金属元素、置換型非遷移金属元素、侵入型元素に分類した上、 γ -MnRu に添加した際に広い組成・温度範囲において γ 相を安定化し、かつ高いネール温度を有するための元素の選択法について考察している。

第4章では MnRu 合金に置換型遷移金属の Rh を添加し、 γ 相の安定化と高いネール温度が実用上良好な特性を得るために重要であることを明らかにしている。

第5章では MnRu 合金に置換型非遷移金属の Ga を添加することで、応用上有用な fcc- γ 相が広い組成範囲において安定化できかつ高いネール温度を持つことを明らかにしている。Ga のように貴金属よりも豊富に存在する金属を添加しても高いネール温度を示す報告はこれまでになく貴重な結果である。

第6章では MnRu 合金に侵入型元素の C を添加し、少量の C で γ 相が安定化されることを示している。

第7章では MnIr 合金の相図を詳細に調べ、実用上良好な特性が得られる組成と相図の対応を明らかにしている。また、 γ -Mn 系合金において結晶構造相転移温度と磁気構造相転移温度が異なることを実験的に証明した初めての報告である。

第8章では γ -Mn 系不規則相合金の格子ひずみおよびネール温度について考察し、Mn サイトの 3d 電子数の変化がこれらの挙動を決定する重要な因子であることを指摘している。 γ -Mn 系合金の振舞いをこのように系統的に考察した例はなく重要な結果である。

第9章は総括および結論である。

以上、要するに本論文は、スピバルブ膜の反強磁性体として有望な γ -MnRu 不規則相合金および γ -MnIr 不規則相合金の安定性、ネール温度、格子ひずみに関する研究結果をまとめたものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。